

## ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Кириков А.Н.<sup>1</sup>, Зацепин А.Ф.<sup>1</sup>, Дьячкова Т.В.<sup>2</sup>, Тютюнник А.П.<sup>2</sup>, Зайнуллин Ю.Г.<sup>2</sup>, Байtimiров Д.Р.<sup>1</sup>, Дутов В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург, [arseny.kiriakov@urfu.ru](mailto:arseny.kiriakov@urfu.ru)

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела, УрО РАН, г. Екатеринбург

**Введение.** Прозрачные керамики алюмомагние-вой шпинели являются перспективными функци-ональными материалами оптики и фотоники вви-ду широкого диапазона оптической прозрачности, высокой механической, термической, химической и радиационной стойкости. Синтез и исследование таких керамик показал, что основными лимитирую-щими факторами прозрачности являются остаточная пористость, размер зерна, а также собственные и примесные дефекты [Rubat du Merac, 2013]. Извест-но, что размер частиц играет доминирующую роль в свойствах керамики, и чем сильнее длина волны электромагнитного излучения отличается от средне-го размера кристаллитов, тем меньше вероятность рассеяния волны при прохождении через частицу. Стандартный подход к синтезу прозрачных керамик подразумевает максимально уплотненные зерна, значительно превышающие длину волны [Kong, 2015]. Недостатками такого метода является необ-ходимость использования дополнительных добавок, выступающих в качестве связующего вещества (LiF, MgF), а также ряд требований к оборудованию для создания и поддержания температур, близких по значениям к температурам Таммана (1400-1600 °C). Получение прозрачных керамик методом термобари-ческой закалки нанопорошка позволяет решить про-блему необходимости добавок связующих веществ, а также значительно снизить температуру синтеза (550-700 °C). Высокие давления с одновременным воздействием температуры, которая, в 2 раза ниже температуры инициации диффузных процессов в решетке позволяют сохранить зерно в диапазоне десятков нанометров, что на порядок ниже длины волны. Наноразмерность зерен в таких керамиках сопровождается высокой плотностью собственных дефектов (оборванные связи, и проч.) на границах зерен и интерфейсах. Указанные дефекты зачастую могут локализовать носители заряда (становясь при этом парамагнитными), изменяя тем самым электро-но-оптические характеристики керамики. В связи с этим целью данной работы было исследование влияния синтеза на структуру и свойства ЭПР в нанокерамиках алюмомагние-вой шпинели. Задачи,

решаемые в ходе работы, заключались в рентгенофа-зовом анализе (РФА), а также анализе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нанокерамик, полу-ченных при давлениях 2-10 ГПа, при фиксированном времени и температуре синтеза.

**Материалы и методы.** Образцы нанокерамики синтезированы из нанопорошка алюмомагние-вой шпинели. Нанопорошок был получен методом со-осаждения из раствора нитратов алюминия и магния. Перед синтезом керамик нанопорошок прокаливали при температуре 500 °C и давлении  $10^{-2}$  Па в течение 3 часов для дегазации сорбированных примесей из воздуха. Синтез нанокерамик выполнен на экспе-риментальном прессе в камере типа «тороид» при температуре 600 °C в течение 10 мин. Давление варьи-ровалось в диапазоне от 2 до 10 ГПа с шагом 2 ГПа. Дифрактограммы РФА снимались на порошковом дифрактометре STADI-P (Stoe) в  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении в диапазоне  $2\theta$  (5-120°, с шагом 0.02°). Параметры решетки определяли методом Ритвельда с исполь-зованием программного обеспечения GSAS [Toby, 2001; Larson, 1994]. Области когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжения частиц были определе-ны по уширению дифракционных пиков методом Williamson-Hall [Williamson, 1957]. Спектры ЭПР получены на спектрометре ELEXSYS 580 (Bruker) с резонансной частотой 9.87 ГГц при комнатной темпе-ратуре в диапазоне магнитного поля 3100–3900 Гаусс.

**Результаты и обсуждение.** Фрагмент РФА ис-ходного порошка, а также нанокерамик представлены на рисунке 1. По усредненным данным заселенностей позиций магния и алюминия установлено, что ис-ходный порошок имеет нестехиометрию со сдви-гом в сторону алюминия, с химической формулой  $\text{Mg}_{0.655}\text{Al}_{12.230}\text{O}_4$ . Синтезированные керамики имеют 100% фазу шпинели с пространственной группой  $Fd-3m$ . Структурные характеристики образцов пред-ставлены в таблице 1.

С ростом давления в образцах наблюдается явное увеличение постоянной решетки  $a$  (Å), и снижение ОКР. При давлении свыше 4 ГПа происходит резкое снижение  $a$  (Å), и одновременное увеличение ОКР. Наблюдаемая зависимость отмечалась также в рабо-

Таблица 1. Структурные характеристики образцов в зависимости от давления

Состав, полученный после уточнения заселенности позиций	Давление Р (ГПа)	Параметр решетки $a$ (Å)	Объем элементарной ячейки $V$ (Å <sup>3</sup> )	ОКР (нм)	Плотность расчетная (g/cm <sup>3</sup> )
$Mg_{0.655}Al_{2.230}O_4$	-	8.0800(2)	527.52(2)	15.55	3.512
$Mg_{0.655}Al_{2.230}O_4$	2	8.0820(3)	527.91(3)	14.63	3.509
$Mg_{0.70}Al_{2.20}O_4$	4	8.0869(3)	528.87(4)	10.94	3.512
$Mg_{0.688}Al_{2.208}O_4$	6	8.0804(2)	527.59(2)	15.78	3.518
$Mg_{0.646}Al_{2.236}O_4$	8	8.0795(2)	527.41(3)	14.52	3.511
$Mg_{0.628}Al_{2.248}O_4$	10 без нагрева	8.0810(4)	527.70(5)	11.20	3.506

те [Zou, 2010], авторы связывают такое поведение с пределом текучести, который преодолевается при параметрах синтеза свыше 4 ГПа. В таких условиях синтеза минорные фазы, связанные с открытыми порами на границах нанозерен и вызывающие торможение роста зерен, закрываются или устраняются, что приводит к снятию «кажущихся изменений» в образцах 6 и 8 ГПа. Интересным является результат, показывающий, что с ростом давления происходит уменьшение размера ОКР. Высокие давления приводят к «раздавливанию» зерен, т.е. механическому измельчению наночастиц. Следует отметить, что образец 10 ГПа был получен без нагрева. При приложении указанного давления в камере происходил сильный хлопок, с разрушением графитового тигля. Наблюдаемое явление мы связываем с образованием нестабильной орторомбической фазы  $Mg_2Al_2O_5$  с пространственной группой  $Pbam$ . Этим может

быть объяснено и более низкое значение ОКР по сравнению с образцом 8 ГПа, поскольку фазовые переходы зачастую сопровождаются понижением размера зерен. О возможности существования такой фазы в соединении  $MgO/Al_2O_3$  сообщалось и в работе [Enomoto, 2009], однако авторы наблюдали её стабилизацию при давлениях порядка 20 ГПа. Снижение приложенного давления с образованием орторомбической фазы вызвано предположительно высокой нестехиометрией образцов. Таким образом показано, что с ростом давления до 4 ГПа происходит рост микронапряжений и дислокаций, приводящих к кажущимся изменениям ОКР и постоянной решетки, однако при давлениях свыше 4 ГПа преодолевается предел текучести и эффекты, искажающие реальное поведение системы снимаются.

Наноразмерные зерна характеризуются высокой степенью дефектности на поверхности зерна,

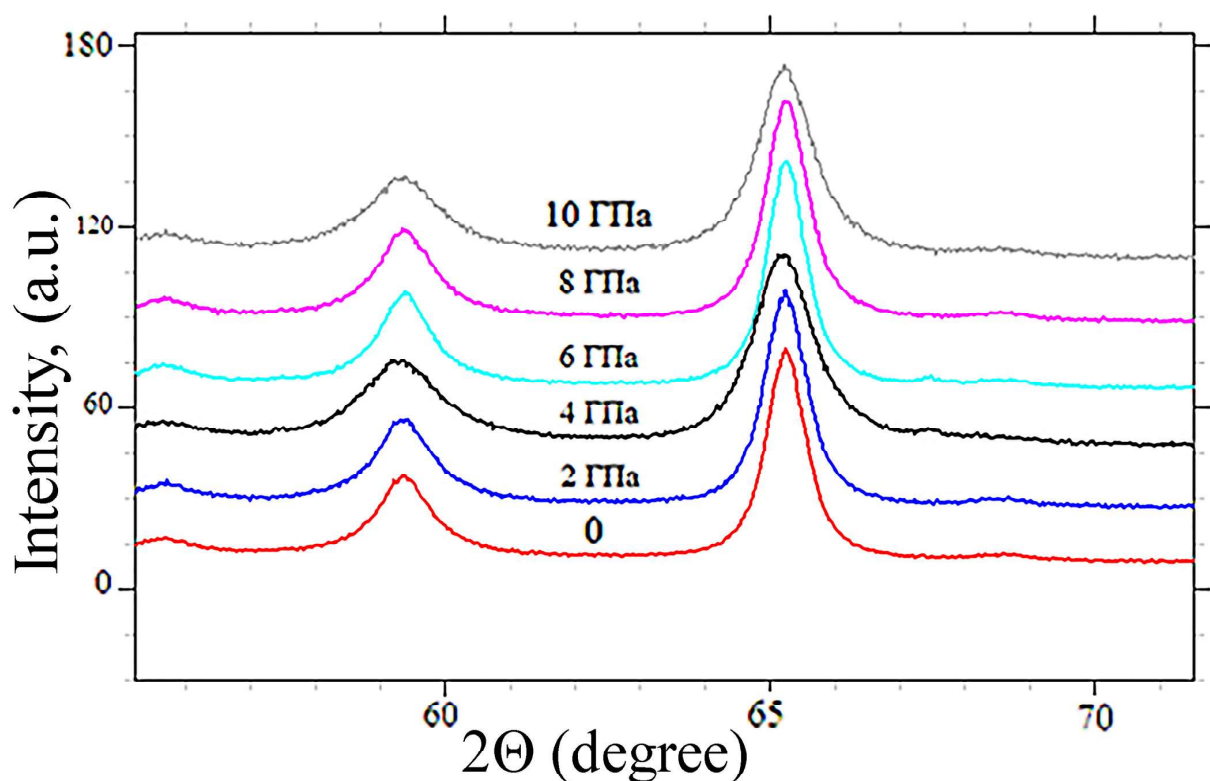


Рис. 1. Фрагмент дифрактограмм исходного образца (0) и нанокерамик, полученных при разном давлении (в скобках)

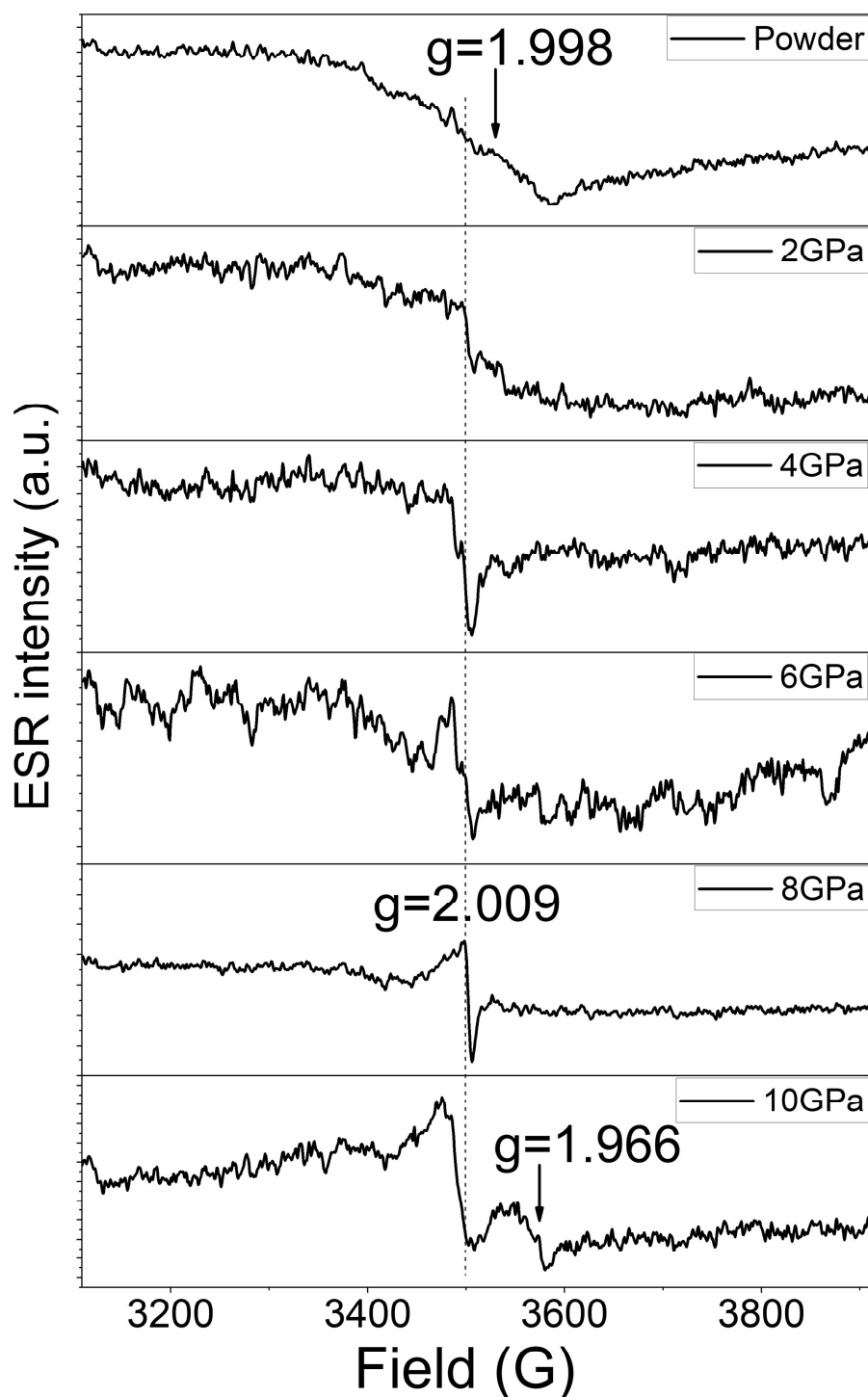


Рис. 2. ЭПР спектры исходного нанопорошка и нанокерамик

связанной с оборванными связями на границах зерен. Авторами работы [Ball, 2008] рассчитано, что число возможных точечных дефектов, связанных с катионной и анионными подрешетками в структуре шпинели может быть больше 10. Однако в связи с тем, что большинство из них нестабильны, либо имеют слишком большую энергию образования, лишь часть дефектов может реально наблюдаться экспериментально. В анионной подрешетке наиболее интересны дефекты, вызванные кислородной вакансией. Такой дефект в целом нейтрален, однако

он является потенциальной ямой для электрона. Захват электрона на указанном дефекте ( $F^+$ -центр) характеризуется ЭПР сигналом с  $g \sim 2.005$  [Ibarra, 1998]. В нестехиометрической шпинели вероятность образования  $F^+$ -центров выше, ввиду компенсации избытка положительного заряда иона  $Al_i^{3+}$ . Спектры ЭПР исходного нанопорошка и образцов, полученных при разных давлениях, представлены на рисунке 2. Во всех образцах регистрируется широкий сигнал  $g=1.998$ , природу которого в настоящей работе мы не обсуждаем. Узкий сигнал с  $g=2.009$  соответствует

$F^+$  центру в  $MgAl_2O_4$ . Интенсивность этого сигнала растет по мере увеличения приложенного к образцам давления. Ввиду того, что при большем давлении образуются меньшие частицы, и, как следствие, больше оборванных связей, то и концентрация  $F^+$  центров растет. Для образца, полученного при давлении 10 ГПа полоса с  $g=2.009$  уширяется. Измерения Peak-to-Peak свидетельствуют о том, что полуширина (ДН) выросла в 3 раза. Наблюдается также дополнительная полоса поглощения с  $g=1.966$ . Отмеченный рост ДН и появление дополнительного сигнала, вероятно, связаны с присутствием стабилизировавшихся микровключений орторомбической фазы в образце. Из вышеуказанного следует, что при термобарической закалке алюмомагнетитовой шпинели происходит локализация электрона на кислородной вакансии. Увеличение давления при синтезе стимулирует рост  $F^+$  центров.

**Вывод.** Синтезированы нанокерамики алюмомагнетитовой шпинели методом термобарической закалки при различных давлениях. С ростом давления уменьшается ОКР с минимальным значением при 4 ГПа, вызванным искажениями при приближении к пределу текучести шпинели. Под давлением 10 ГПа в образце происходит снижение ОКР, связанное с образованием нестабильной ромбоэдрической фазы  $Mg_2Al_2O_5$ , о чем дополнительно свидетельствует уширение ЭПР полосы с  $g=2.009$  и образование нового парамагнитного центра. Резонансное поглощение  $F^+$  центров может выступать в качестве индикатора приложенного давления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ball J. A. et al. Defect processes in  $MgAl_2O_4$  spinel // Solid State Sciences. 2008. B. 10. P. 717-724.
2. Enomoto A. et al. High-pressure transitions in  $MgAl_2O_4$  and a new high-pressure phase of  $Mg_2Al_2O_5$  // Journal of Solid State Chemistry. 2009. B. 182. P. 389-395.
3. Ibarra A. et al. Dose dependence of neutron irradiation effects on  $MgAl_2O_4$  spinels // Journal of nuclear materials. 1998. B. 258. P. 1902-1907.
4. Kong L.B. et al. Transparent Ceramics, Topics in Mining: Metallurgy and Materials Engineering. 2015.
5. Larson A.C., Von Dreele R.B. Gsas // Report LAUR. 1994. P. 86-748.
6. Rubat du Merac M. et al. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel // Journal of the American Ceramic Society. 2013. B. 96. P. 3341-3365.
7. Toby B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS // Journal of applied crystallography. 2001. B 34. P. 210-213.
8. Williamson G.K., Hall W.H. Acta Metallurgica, 1957, 1, 22.
9. Zou Y. et al. Nanosintering mechanism of  $MgAl_2O_4$  transparent ceramics under high pressure // Materials Chemistry and Physics. 2010. B. 123. P. 529-533.